

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/087828 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/02**,
18/79

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002483

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. März 2005 (09.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004012571.6 12. März 2004 (12.03.2004) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **BINDER, Horst** [DE/DE]; Schwimmbadstr.24, 68623 Lampertheim (DE). **GRAF, Hubert** [DE/DE]; Jahnstr.38, 67487 St. Martin (DE). **BRAUN, Frank** [DE/DE]; Hintergasse 45, 67150 Niederkirchen (DE). **SPIES, Bernd** [DE/DE]; Sternstr.69, 67063 Ludwigshafen (DE). **KIESLICH, Heinrich** [DE/DE]; Christoph-Kröwerath-Str. 114, 67071 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYISOCYANATES COMPRISING ISOCYANURATE GROUPS AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANURATGRUPPEN AUFWEISENDEN POLYISOCYANATEN UND IHRE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to novel catalysts for the production of polyisocyanates comprising isocyanurate groups by a partial trimerisation of (cyclo)aliphatic diisocyanates.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft neue Katalysatoren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten durch eine partielle Trimerisierung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten.



WO 2005/087828 A1

Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten durch eine partielle Trimerisierung von (cyclo)-aliphatischen Diisocyanaten in Gegenwart mindestens eines Trimerisierungskatalysators aus der Gruppe tetrasubstituierter Ammonium α -Hydroxycarboxylate und die Verwendung der so erhältlichen Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate als Polyisocyanatkomponente in Polyurethanlacken.

10

Verfahren zur partiellen oder vollständigen Trimerisierung von organischen Polyisocyanaten zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten oder zelligen oder kompakten Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyurethanen sind bekannt und werden in zahlreichen Literaturveröffentlichungen beschrieben.

15

Aus DE-OS 29 16 201 sind Trimerisierungskatalysatoren aus einem quaternären, gegebenenfalls substituierten 2-Hydroxyethylammoniumkation und Säuren als Anion bekannt. In diesen Säuren $R'-COO^-$ kann R' einen "gegebenenfalls oxyalkylhaltigen C-C-Alkylrest" bedeuten, für dieses Substitutionsmuster werden jedoch keine Reste R' offenbart. Präzisiert wird dies in dem US-Äquivalent US 4,454,317, in dem der Rest R' beschrieben wird als ein C_1 - C_{12} -Alkylrest, der optional mit einer Hydroxyalkylgruppe substituiert ist, d.h. eine Hydroxygruppe befindet sich nächstens in β -Position zur Carboxylgruppe. Einzig Cyanessigsäure und Dichloressigsäure werden als substituierte Säuren in den Beispielen erwähnt.

20

25

US 3,862,150 beschreibt Salze aus tertiären Aminen und α -substituierten Carbonsäuren als thermisch zersetzbare Katalysatoren, beispielsweise zur Urethanbildung, in denen als α -Substituenten Nitril-, Sulfonyl-, Sulfuryl-, Carbonyl-, Nitro- Acetyl- und Benzoylgruppen möglich sind. Durch die sich herausbildenden 1,3-Dicarbonylsysteme bzw. carbonylanalogen Systeme findet eine Decarboxylierung vereinfacht statt, so daß derartige Katalysatoren leicht desaktivieren, was den Temperaturbereich für deren Einsetzbarkeit nachteilig einschränkt.

30

35

DE-OS 26 31 733 offenbart gegebenenfalls substituierte 2-Hydroxyethyl-alkyl-ammoniumcarbonate oder -carboxylate. Als mögliche Carboxylate sind u.a. Salze der Hydroxyessigsäure (Glykolsäure) offenbart.

Nachteil solcher 2-Hydroxyethyl-alkyl-ammonium carboxylate ist jedoch deren geringe thermische Belastbarkeit, so daß die Anwendung solcher Salze als Katalysatoren auf ein relativ enges Temperaturfenster beschränkt ist und ihre geringe katalytische Wirksamkeit, die zu Verfärbungen des Endprodukts führen kann.

5

WO 93/12153 beschreibt als Trimerisierungskatalysatoren für Isocyanate wirksame Reaktionsprodukte von Mischungen aus Carbonsäuren, tertiären Aminen und Epoxiden. Beispielhaft wird eine Mischung aus Milchsäure, Bis(3-Dimethylamino)formamid und Phenylglycidylether beschrieben.

10

Nachteilig an solchen Reaktionsprodukten ist, daß man zu deren Herstellung eine bis zu dreikomponentige Mischung dosieren muß, bei deren optimaler Wirksamkeit es auf eine genaue Einhaltung der Stöchiometrie ankommt, so daß die Gefahr einer Fehldosierung gegeben ist, und daß es sich auch hier wohl um 2-Hydroxyethyl-alkyl-ammonium carboxylate handeln könnte, deren Nachteile bereits oben beschrieben sind.

15

WO 03/20784 offenbart ein Verfahren zur Herstellung fester, urethanmodifizierter Polyisocyanuratschäume, in dem ein handelsüblicher Trimerisierungskatalysator, beispielsweise Alkalimetallsalze von organischen Säuren, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Trimerisierungskatalysatoren, beispielsweise tertiärer Amine, in Gegenwart einer Carbonsäure und in Gegenwart eines Blähmittels eingesetzt werden. Als Carbonsäuren werden beispielsweise Zitronensäure, Bishydroxypropionsäure, Äpfelsäure und bevorzugt Milchsäure offenbart.

20

Die Carbonsäure hat keine katalytische Wirkung im Trimerisierungsprozeß, sondern ist lediglich ein Additiv für den Schäumungsprozeß.

25

J. Robins und D.R. O'Keefe beschreiben in Advances in Urethane Science and Technology, 1981, 8, 185 – 216 Alkalimetalllactat, besonders Kaliumlactat, als verkapselten Katalysator zur Trimerisierung. Nachteilig ist jedoch die Anwesenheit von Wasser, bedingt durch die Herstellung aus der freien Säure und einem Alkalimetallhydroxid, im Isocyanat, da es mit den NCO-Gruppen zu Carbaminsäuregruppen reagieren kann, die nach Decarboxylierung Amine bilden, die wiederum zur Bildung von unerwünschten, weil meist unlöslichen, Harnstoffen führt, und die Allophanatbildung, bedingt durch das verwendete Lösungsmittel Glycerin. Zudem deaktivieren die Katalysatoren schnell (Fig. 7, ebda.)

30

35

JP-A 2002-97244 beschreibt die Bildung von Isocyanuraten aus Isocyanaten mit einem gängigen Trimerisierungskatalysator in Gegenwart von Ascorbinsäure.

40

Hier ist jedoch wiederum die Zugabe von 2 Komponenten, nämlich Katalysator und Co-Katalysator, erforderlich, so daß Fehldosierungen möglich sind. Zudem führt JP-A 2002-97244 in Absatz [0020] aus, daß Ascorbinsäure unlöslich in dem Reaktionsmedium ist und dispergiert werden muß, wohingegen der Isocyanurat-Katalysator
 5 löslich ist, was die Dosierung zum Erzielen einer optimalen Wirkung nochmals erschwert.

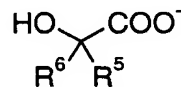
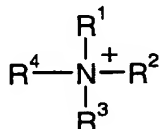
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, einen Katalysator zur Herstellung von im wesentlichen farblose Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanaten
 10 nach einem möglichst einfachen Verfahren in sehr guter Qualität und unabhängig von deren Herstellung reproduzierbar bereitzustellen, der über einen breiten Temperaturbereich anwendbar ist und der eine einheitliche Struktur aufweist.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen-enthaltenden Polyisocyanaten durch zumindest teilweise Trimerisierung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten in dem man die Umsetzung in Gegenwart mindestens
 15 eines Trimerisierungskatalysators ausgewählt aus der Gruppe der mit vier Kohlenwasserstoffresten substituierten Ammoniumsalze von α -Hydroxycarboxylaten durchführt.

20 Kohlenwasserstoffreste sind dabei Substituenten, die ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen.

Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten durch zumindest partielle Trimerisierung
 25 von aliphatischen oder/und cycloaliphatischen Diisocyanaten in Gegenwart mindestens eines Trimerisierungskatalysators und anschließend gegebenenfalls Desaktivierung des Trimerisierungskatalysators nach Erreichen des angestrebten Trimerisierungsgrads, in dem man als Trimerisierungskatalysator mindestens ein tetrasubstituiertes Ammonium α -Hydroxycarboxylat der Formel (I) einsetzt,

30



worin

35 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander jeweils gleich oder verschieden sein können und für eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte C_5 - bis C_{12} -Cycloalkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte C_7 - bis C_{10} -Aralkylgruppe, oder eine gegebenenfalls substituierte C_6 - C_{12} -Arylgruppe stehen oder

zwei oder mehr der Reste R^1 bis R^4 gemeinsam miteinander eine 4-, 5- oder 6-gliedrige Alkylenkette bilden oder zusammen mit einem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der noch ein zusätzliches Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Brückenglied enthalten kann oder gemeinsam ein mehrgliedriges, vorzugsweise sechsgliedriges Mehrringsystem, vorzugsweise Zweiringsystem bilden, das noch ein oder mehrere zusätzliche Stickstoffatome, Sauerstoffatome oder Stickstoff- und Sauerstoffatome als Brückenglieder enthalten kann und

R^5 und R^6 zusätzlich Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochene oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 bis C_{12} -Aryl

sein können.

Darin bedeuten

eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl oder 1,1,3,3-Tetramethylbutyl,

eine gegebenenfalls substituierte C_5 - bis C_{12} -Cycloalkylgruppe, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

eine gegebenenfalls substituierte C_7 - bis C_{10} -Aralkylgruppe beispielsweise Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Bu-tylphenyl)-ethyl, o-, m- oder p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, o-, m- oder p-Methoxybenzyl oder o-, m- oder p-Ethoxybenzyl,

eine gegebenenfalls substituierte C_6 - C_{12} -Arylgruppe beispielsweise Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, α -Naphthyl oder β -Naphthyl,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochene oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte C_1 - C_{20} -Alkyl beispielsweise 2-Carboxyethyl,

2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl,
 5 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 1-Hydroxy-1,1-dimethylmethyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl
 10 oder 6-Ethoxyhexyl und

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder
 15 ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochene oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte C₆ bis C₁₂-Aryl beispielsweise Toly, Xyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl.
 20

25 Beispiele für R¹ bis R⁴ sind jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Phenyl, α - oder β -Naphthyl, Benzyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

30 Bilden zwei oder mehr der Reste R¹ bis R⁴ einen Ring, so können diese beispielsweise 1,4-Butylen, 1,5-Pentyl, 3-Oxa-1,5-pentyl, 3-Aza-1,5-pentyl oder 3-Methyl-3-aza-1,5-pentyl sein.

35 Bevorzugt für die Reste R¹ bis R⁴ sind unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl und Benzyl, besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Butyl, Phenyl und Benzyl, ganz besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl und n-Butyl und insbesondere Methyl.

40 Beispiele für R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Phenyl, α - oder β -Naphthyl, Benzyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Carboxyethyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-n-Butoxycarbonylethyl oder

2-Cyanoethyl sein. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Phenyl, 2-Carboxyethyl und 2-Hydroxyethyl, besonders bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl und Phenyl, ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl und n-Butyl und insbesondere Wasserstoff und Methyl.

5

Bilden die Reste R^5 und R^6 einen Ring, so können diese beispielsweise 1,4-Butylen, oder 1,5-Pentylen sein.

Beispiele für Ammonium-Kationen sind Tetraoctylammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetra-n-butylammonium, Trimethylbenzylammonium, Triethylbenzylammonium, Tri-n-butylbenzylammonium, Trimethylethylammonium, Tri-n-butylethylammonium, Triethylmethylammonium, Tri-n-butylmethylammonium, Di-iso-Propyldiethylammonium, Di-iso-Propyl-ethyl-methylammonium, Di-iso-Propyl-ethyl-benzylammonium, N,N-Dimethylpiperidinium, N,N-Dimethylmorpholinium, N,N-Dimethylpiperazinium oder N-Methyl-diazabicyclo[2,2,2]octan. Bevorzugte Alkylammoniumionen sind Tetraoctylammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium und Tetra-n-butylammonium, besonders bevorzugt sind Tetramethylammonium und Tetraethylammonium und ganz besonders bevorzugt ist Tetramethylammonium.

Ringsysteme enthaltende Ammoniumionen sind beispielsweise methylierte, ethylierte oder benzylierte Piperazine, Piperidine, Morpholine, Chinuclidine oder Triethylendiamine.

Beispiele für α -Hydroxycarboxylate sind beispielsweise Glykolsäure (Hydroxyessigsäure), Milchsäure, Zitronensäure, 2-Methylmilchsäure (α -Hydroxy-iso-buttersäure), 2-Hydroxy-2-methylbuttersäure, 2-Hydroxy-2-ethylbuttersäure, 2-Hydroxy-3-methylbuttersäure, 2-Hydroxycapronsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Glucuronsäure, Gluconsäure, Citramalsäure, Saccharinsäure, Ribonsäure, Benzilsäure, Chinasäure, Mandelsäure, Hexahydromandelsäure, 2-Hydroxycapronsäure oder 3-Phenylmilchsäure. Bevorzugte α -Hydroxycarboxylate sind Milchsäure, 2-Methylmilchsäure (α -Hydroxy-iso-buttersäure), 2-Hydroxy-2-methylbuttersäure und 2-Hydroxycapronsäure, besonders bevorzugt sind Milchsäure, 2-Methylmilchsäure (α -Hydroxy-iso-buttersäure) und 2-Hydroxycapronsäure und ganz besonders bevorzugt ist Milchsäure.

Dabei spielt es bei chiralen Verbindungen erfindungsgemäß keine Rolle, welches Enantiomer oder Diastereomer eingesetzt wird, oder ob die Säuren racemisch eingesetzt werden.

α -Hydroxycarbonsäuren bzw. α -Hydroxycarboxylate im Sinne dieser Schrift sind solche Carbonsäuren bzw. deren Salze, die an einem direkt an eine Carboxylgruppe gebunden Kohlenstoffatom mit genau einer Hydroxygruppe (-OH) substituiert sind. Diese Struktureinheit kann ein- oder mehrmals innerhalb eines Moleküls vorliegen, beispiels-

weise ein- bis sechsmal, bevorzugt ein- bis viermal, ganz besonders bevorzugt ein- bis dreimal, insbesondere ein- bis zweimal und speziell einmal.

Die erfindungsgemäßen Trimerisierungskatalysatoren sind in der Regel auch bei Temperaturen über 100 °C thermisch beständig und somit über einen Temperaturbereich von ungefähr 30 bis 160 °C katalytisch wirksam, wohingegen Säure-Base-Salze von tertiären Aminen bereits bei Temperaturen um 130 °C (s. US 3,862,150, Bsp. 2) zersetzt werden, wobei die Zersetzungsreaktion bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen einsetzt, und quartäre Hydroxyalkylammoniumcarboxylate aufgrund ihrer thermischen Labilität in der Regel nur bei Temperaturen von 60 bis 80 °C verwendbar sind.

Höhere Trimerisierungstemperaturen, beispielsweise über 95 °C, werden jedoch häufig zur Trimerisierung von sterisch behinderten Diisocyanaten, wie z.B. Isophorondiisocyanat oder 2-Butyl-2-ethyl-pentandiisocyanat-1,5, und insbesondere zur Herstellung höherer Oligomere angewandt, da dadurch höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden können. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Trimerisierungsreaktion kann bei Verwendung der erfindungsgemäßen tetrasubstituierten Ammonium α -Hydroxycarboxylate im Vergleich zu handelsüblichen Trimerisierungskatalysatoren, wie vorzugsweise N-(2-Hydroxypropyl)-N,N,N-Trimethylammonium-2-ethylhexanoat (DABCO TMR® der Firma Air Products mindestens beibehalten oder sogar erhöht werden. Zudem werden auch Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate mit äußerst niedrigen Farbzahlen nach Hazen (DIN ISO 6271), z.B. vorzugsweise kleiner als 40 (bei HDI), bzw. unter 200, bevorzugt unter 100 (bei IPDI) erhalten.

Wie bereits dargelegt wurde, können die erfindungsgemäß verwendbaren Trimerisierungskatalysatoren nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Zur Herstellung von tetrasubstituierten Ammonium α -Hydroxycarboxylaten der Formel (I), vorzugsweise von Tetraalkylammonium α -Hydroxycarboxylaten und besonders bevorzugt von Trialkylmethylammonium α -Hydroxycarboxylate, können tertiäre Amine mit einem Alkylierungsmittel, beispielsweise Alkylhalogeniden, Dialkylcarbonaten oder Dialkylsulfaten, in Abwesenheit oder Gegenwart von Lösungsmitteln, z.B. Chlorbenzol, Toluol oder Xylol, bei Temperaturen von zweckmäßigerweise 100 bis 180 °C zur Reaktion gebracht werden. Gegebenenfalls kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden, wenn das eingesetzte Amin unter den Reaktionsbedingungen gasförmig ist.

Bevorzugte Alkylierungsmittel sind Methylchlorid, Ethylchlorid, Methyljodid, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Di-n-butylcarbonat, Dimethylsulfat und Diethylsulfat sowie ferner Benzylchlorid.

Als geeignete tertiäre Amine seien beispielhaft genannt: Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N'-Dimethyl-piperazin, N-Methoxyphenyl-piperazin, N-Methylpiperidin, N-Ethyl-piperidin, Chinuclidin und Trialkylamine, wie z.B.

Trimethyl-, Triethyl- und Tripropylamin und vorzugsweise 1,4-Dimethyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin und Triethylendiamin.

Die nach der Alkylierung erhältlichen tetrasubstituierten Ammoniumionen mit dem Alkylierungsmittel als Gegenion, wie beispielsweise Chlorid, Iodid, Methylcarbonat oder Methylsulfat, können dann beispielsweise durch Behandeln mit einem Anionentauscher, werden dann in einer bevorzugten Ausführungsform in das tetrasubstituierte Ammoniumhydroxid überführt, das dann anschließend mit der α -Hydroxycarbonsäure umgesetzt werden kann. Die dabei entstehenden äquivalente Mengen von Wasser können entweder im Katalysator belassen werden oder können bevorzugt durch behandeln mit Trocknungsmittel, wie beispielsweise Molsieb oder Zeolith, oder Azeotropdestillation mit einem Schlepptmittel, wie beispielsweise Cyclohexan, Benzol oder Toluol, entfernt bzw. abgereichert werden. In der Regel ist ein Wassergehalt im Katalysator unter 0,5 Gew% für den Einsatz in der erfindungsgemäßen Reaktion ausreichend und wird angestrebt.

Die Anwesenheit von Wasser in der Reaktion führt in der Regel durch Hydrolyse der Isocyanate und Decarboxylierung der entstehenden Carbaminsäuren zu Aminen, die wiederum mit Isocyanaten zu schwerlöslichen, unerwünschten Harnstoffen reagieren.

Man kann auch einen direkten Austausch auf einer Ionentauschersäule durchführen. Dazu wird ein basisches Ionenaustauscherharz (z.B. Amberlyst®, Dowex®- oder Sephadex®-Typ) mit Kalilauge oder Natronlauge aktiviert und mit der gewünschten α -Hydroxycarbonsäure beladen. Danach wird die Chromatographiesäule mit dem quart. Ammoniumsalz beschickt und eluiert. Das Eluat enthält das gewünschte quart. Ammoniumcarboxylat. Das Lösemittel kann durch Anlegen von Vakuum entfernt werden.

Im Falle der quart. Ammoniumhalogenide lassen sich die Katalysatoren auch durch Kationenaustausch in Lösung in sehr reiner Form erhalten, wenn als Reaktionspartner die den α -Hydroxycarbonsäuren zugrunde liegenden Silbercarboxylate eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann beispielsweise analog den Arbeitsvorschriften erfolgen, wie in US 5,691,440, Sp. 11, Z. 24 – Sp. 12, Z. 41.

Die Alkylierung von tertiären Aminen kann beispielsweise wie folgt ausgeführt werden: das tertiäre Amin wird gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise einem C₁-C₄-Alkohol, bevorzugt Methanol oder Ethanol, mit dem Alkylierungsmittel in über- oder unterstöchiometrischen oder bevorzugt äquimolaren Mengen, beispielsweise 0,75 – 1,25 mol/mol, bevorzugt 0,9 – 1,1 mol/mol, bezogen auf das tertiäre Amin gegebenenfalls bei Überdruck für 30 Minuten bis 24 h bei einer Temperatur zwi-

schen Raumtemperatur und 120 °C, gegebenenfalls bei im Reaktionsverlauf ansteigender Temperatur umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion werden die flüchtigen Bestandteile destillativ abgetrennt und gegebenenfalls gewaschen oder umkristallisiert.

- 5 Das dabei erhaltene tetrasubstituierte Ammoniumion mit dem Gegenion des Alkylierungsmittels kann dann beispielsweise an einem mit Hydroxidionen beladenen Anionentauscher gegen ein Hydroxidgegenion ausgetauscht werden, wie es beispielsweise in DE-OS 25 27 242, S. 6, unten oder ebda. in den Herstellungsbeispielen 1 und 2 auf S. 13 und 14 beschrieben ist.

10

- Das so erhaltene oder ein kommerziell verfügbares tetrasubstituiertes Ammonium Hydroxid kann dann mit der gewünschten α -Hydroxycarbonsäure zu dem erfindungsgemäßen Katalysator umgesetzt werden. Dazu wird beispielsweise das tetrasubstituierte Ammonium Hydroxid vorgelegt, beispielsweise in einem Lösungsmittel, bevorzugt einem Lösungsmittel, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, beispielsweise einem C₁-C₄-Alkohol, bevorzugt Methanol oder Ethanol, und dazu die gewünschte α -Hydroxycarbonsäure, gegebenenfalls ebenfalls in dem gleichen oder einem anderen Lösungsmittel, langsam zugegeben. Die Zugabe kann 0 bis 100 °C, bevorzugt 0 bis 80, besonders bevorzugt 0 bis 60, ganz besonders bevorzugt 10 bis 40 °C und insbesondere bei Raumtemperatur erfolgen. Nach Abtrennung des gegebenenfalls vorhandenen Lösungsmittels mit gebildetem Reaktionswasser, beispielsweise durch Destillation, gegebenenfalls im Vakuum, ist der erfindungsgemäße Katalysator verwendbar und kann gegebenenfalls in einem Lösungsmittel aufgenommen werden. Ein solches Lösungsmittel kann auch gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten.

25

Der erfindungsgemäße Katalysator kann in Substanz, als Lösung oder als Suspension eingesetzt werden.

30

Wird der Katalysator als Lösung eingesetzt, so wird, je nach Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel in der Regel eine 10 – 80 %ige, bevorzugt 10 – 50, besonders bevorzugt 15 – 45 und ganz besonders bevorzugt 30 – 40 Gew%ige Lösung eingestellt.

35

Als Trimerisierungskatalysatoren können auch Gemische mit anderen bekannten Trimerisierungskatalysatoren eingesetzt werden, wobei diese in breiten Mengenverhältnissen, z.B. in Mengenverhältnissen von 90 : 10 bis 10 : 90, bevorzugt 80:20 bis 20:80 und besonders bevorzugt 60 : 40 bis 40 : 60 gemischt werden können.

40

Zur Herstellung der Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate werden die erfindungsgemäßen Trimerisierungskatalysatoren in Abhängigkeit von ihrer katalytischen Wirksamkeit zweckmäßigerweise in möglichst kleinen wirksamen Mengen, die experimentell auf einfache Weise ermittelt werden können, verwendet.

Im allgemeinen gelangen beim erfindungsgemäßen Verfahren die tetrasubstituierten Ammonium α -Hydroxycarboxylate (I) in einer Menge von 0,002 bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 0,02 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der (cyclo)aliphatischen Diisocyanate, zum Einsatz.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 150 °C und Reaktionszeiten von 10 min - 6 Stunden, bevorzugt von 20 min bis 3 Stunden, besonders bevorzugt von 20 min bis 2 Stunden durchgeführt. Bei Temperaturen über 150 °C kann eine Verfärbung der Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate auftreten, z.B. bei längeren Reaktionszeiten.

10

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen tetrasubstituierten Ammonium α -Hydroxycarboxylaten werden vorzugsweise Reaktionstemperaturen über 50 °C, besonders bevorzugt von 60 bis 120 °C angewandt und im wesentlichen farblose Trimerisierungsprodukte erhalten.

15

Die Trimerisierung kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, bevorzugt diskontinuierlich.

20

In der Regel spielt es keine Rolle welche Komponenten vorgelegt oder zugegeben werden. Zumeist wird das zu trimerisierende Isocyanat zumindest teilweise, bevorzugt vollständig, vorgelegt und der mindestens eine Katalysator langsam und/oder portionsweise zugegeben, dann auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und der Rest des Katalysators, gegebenenfalls portionsweise, zugegeben.

25

Eine alternative Herstellungsvariante verläuft wie folgt: Beim diskontinuierlichen Verfahren wird in einem Rührreaktor gearbeitet. Dabei wird die Mischung aus Diisocyanat und Katalysator üblicherweise bei ca. 40 °C vorgelegt. Im Anschluss wird die Temperatur der Reaktionsmischung zur Initiierung der Trimerisierung auf 50 bis 140 °C, bevorzugt auf 55 bis 100 °C, erhöht. Alternativ kann der Katalysator auch zudosiert werden, nachdem das Diisocyanat die zur Reaktion notwendige Temperatur erreicht hat. Die Trimerisierung ist in der Regel exotherm, der Katalysator kann in reiner Form eingesetzt werden. Es ist auch möglich, den Katalysator in einem geeigneten Lösemittel zu lösen und in dieser Form zum Einsatz zu bringen.

30

35

Die kontinuierliche Trimerisierung wird zweckmäßigerweise in einer Reaktionsschlange unter kontinuierlicher, gleichzeitiger Zudosierung von Diisocyanat und des Katalysators bei 50 bis 160 °C und innerhalb von 30 Sekunden bis 4 Stunden durchgeführt. Eine Reaktionsschlange mit kleinem Durchmesser führt zur Erreichung hoher Strömungsgeschwindigkeiten und folglich guter Durchmischung. Weiterhin ist es vorteilhaft, das Diisocyanat / Katalysator-Gemisch vor Eintritt in die Reaktionsschlange auf ca. 50 bis 60 °C zu erhitzen. Zur exakteren Dosierung und optimalen Durchmischung des Katalysators ist es

40

weiterhin vorteilhaft, den Katalysator in einem geeignetem Lösemittel zu lösen. Geeignet sind prinzipiell solche Lösemittel, in denen der Katalysator eine gute Löslichkeit hat. Die kontinuierlich Trimerisierung kann auch in einer Kesselkaskade durchgeführt werden. Denkbar ist auch eine Kombination aus Kesselkaskade und Rohrreaktor.

5

Üblicherweise wird die Reaktion in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas oder Gasgemisch durchgeführt, beispielsweise solche mit einem Sauerstoffgehalt unter 2, bevorzugt unter 1, besonders bevorzugt unter 0,5 Vol%, bevorzugt sind Stickstoff, Argon, Helium, Stickstoff – Edelgas – Gemische, besonders bevorzugt ist Stickstoff.

10

Nach Erreichen des gewünschten Trimerisierungsgrads bzw. NCO-Gehalts oder Umsetzungsgrades (bezogen auf den NCO-Gehalt vor der Reaktion) der Isocyanurat/(cyclo)aliphatische Diisocyanat-Reaktionsmischung, wobei der Umsatzgrad zweckmäßigerweise im Bereich von 20 bis 45 % der NCO-Gruppen, vorzugsweise von 25 bis 35 % der NCO-Gruppen, liegt und wozu üblicherweise Reaktionszeiten von 0,05 bis 4 Stunden, vorzugsweise von 10 min bis 3 Stunden, erforderlich sind, kann die Trimerisierungsreaktion beispielsweise durch eine Desaktivierung des Trimerisierungskatalysators beendet werden.

20

Das Produkt enthält neben monomerem Isocyanat Verbindungen, die einen oder auch mehrere Isocyanuratstrukturen aufweisen. Verbindungen dieser Art sind in der Literatur beschrieben.

25

Als Desaktivierungsmittel eignen sich beispielsweise anorganische Säuren, wie z.B. Chlorwasserstoff, phosphorige Säure oder Phosphorsäure, Carbonsäurehalogenide, wie z.B. Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, Sulfonsäuren oder -ester, wie z.B. Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäuremethyl- oder -ethylester, m-Chlorperbenzoesäure und vorzugsweise Dialkylphosphate wie z.B. Di-2-ethylhexylphosphat und insbesondere Dibutylphosphat.

30

Die Desaktivierungsmittel können, bezogen auf die Trimerisierungskatalysatoren, in äquivalenten oder überschüssigen Mengen verwendet werden, wobei die kleinste wirksame Menge, die experimentell ermittelt werden kann, schon aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt wird. Beispielsweise wird das Desaktivierungsmittel im Verhältnis zum Trimerisierungskatalysator von 1 - 2,5 : 1 mol/mol, bevorzugt 1 - 2 : 1, besonders bevorzugt 1 - 1,5 : 1 und ganz besonders bevorzugt 1 - 1,2 : 1 mol/mol eingesetzt.

35

Die Zugabe ist abhängig von der Art des Desaktivierungsmittels. So wird Chlorwasserstoff bevorzugt gasförmig über oder bevorzugt durch das Reaktionsgemisch hindurch geleitet, flüssige Desaktivierungsmittel werden zumeist in Substanz oder als Lösung in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel und feste Desaktivie-

40

rungsmittel in Substanz oder als Lösung oder Suspension in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel zugegeben.

5 Die Zugabe des Desaktivierungsmittels erfolgt in der Regel bei der Reaktionstemperatur, kann aber auch bei niedrigerer Temperatur erfolgen.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise lösungsmittelfrei durchgeführt. Werden die (cyclo)aliphatischen Diisocyanate jedoch in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln partiell trimerisiert, so eignen sich hierfür sowohl inerte unpolare als auch inerte polare Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie z.B. Toluol, Xylol, cyclische Ether, Carbonsäureester und Ketone oder ihre Gemische.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate können in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Dünnschichtdestillation bei einer Temperatur von 100 bis 180 °C, gegebenenfalls im Vakuum, gegebenenfalls zusätzlich mit Durchleiten von inertem Strippgas, oder Extraktion von gegebenenfalls vorhandenen Lösungs- oder Verdünnungsmittel und/oder vorzugsweise von überschüssigen, nicht-umgesetzten (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten befreit werden, so daß die Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate mit einem Gehalt an monomeren Diisocyanaten von z.B. unter 1,0 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,3, ganz besonders bevorzugt unter 0,2 und insbesondere nicht mehr als 0,1 Gew.% erhältlich sind.

25 Ohne Abtrennung der überschüssigen monomeren Diisocyanate eignen sich die Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate beispielsweise zur Herstellung von PU-Schaumstoffen, zelligen oder kompakten Elastomeren, Vergußmassen und Klebstoffen. Die monomerfreien und monomerhaltigen Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten können ferner in an sich bekannter Weise durch Einführung von z.B. Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret- und/oder Carbodiimidgruppen modifiziert und/oder die Isocyanatgruppen mit geeigneten Blockierungsmitteln, wie z.B. ϵ -Caprolactam, Malonsäuredimethylester, Acetessigester oder aromatischen Hydroxylgruppen blockiert werden.

35 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige, organische Diisocyanate mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanatgruppen oder ihre Gemische trimerisiert werden.

40 Geeignete aliphatische Diisocyanate besitzen vorteilhafterweise 3 bis 16 C-Atome, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome im linearen oder verzweigt-kettigen Alkylenrest und geeignete cycloaliphatische Diisocyanate vorteilhafterweise 4 bis 18 C-Atome, vorzugsweise 6 bis 15 C-Atome im Cycloalkylenrest. Beispielhaft genannt seien: 1,4-Diisocyanato-butan, 2-Ethyl-1,4-diisocyanato-butan, 1,5-Diisocyanato-pentan,

2-Methyl-1,5-diisocyanato-pentan, 2,2-Dimethyl-1,5-diisocyanato-pentan, 2-Propyl-2-ethyl-1,5-diisocyanato-pentan, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-diisocyanato-pentan, 2-Alkoxymethylen-1,5-diisocyanato-pentan, 3-Methyl-, 3-Ethyl-1,5-diisocyanato-pentan, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2,4,4- bzw. 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 1,7-Diisocyanatoheptan, 1,8-Diisocyanato-octan, 1,10-Diisocyanato-decan, 1,12-Diisocyanato-dodecan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 2,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan sowie Gemische der Diisocyanato-dicyclohexylmethan-Isomeren, 1,3-Diisocyanato-cyclohexan sowie Isomerengemische von Diisocyanato-cyclohexanen und 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan. Als (cyclo)aliphatische Diisocyanate vorzugsweise verwendet werden 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, isomere aliphatische Diisocyanate mit 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie Mischungen davon, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-diisocyanato-pentan und 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, besonders bevorzugt sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen davon, beispielsweise im Verhältnis 10:90 – 90:10, bevorzugt 20:80 – 80:20 und besonders bevorzugt 33:67 – 67:33.

Selbstverständlich katalysieren die erfindungsgemäßen Katalysatoren auch die Trimerisierung aromatischer Isocyanate, sind jedoch für (cyclo)aliphatische Isocyanate bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen neuen Trimerisierungskatalysatoren können zur Trimerisierung von nach beliebigen Verfahren, beispielsweise gemäß einem phosgenfreien oder einem unter Verwendung von Phosgen ablaufenden Verfahrensweg, hergestellten (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendbaren (cyclo)aliphatischen Diisocyanate können nach beliebigen Verfahren, beispielsweise durch Phosgenierung der entsprechenden Diamine und thermische Spaltung der intermediär gebildeten Dicarbaminsäurechloride hergestellt werden. Nach phosgenfreien Verfahren hergestellte (cyclo)aliphatische Diisocyanate enthalten als Nebenprodukte keine Chlorverbindungen und besitzen daher herstellungsbedingt ein grundsätzlich anderes Nebenproduktspektrum.

Selbstverständlich können auch Gemische von Isocyanaten, die nach dem Phosgenverfahren und nach phosgenfreien Verfahren hergestellt sind, eingesetzt werden.

Es zeigte sich, daß die erfindungsgemäß verwendbaren Trimerisierungskatalysatoren bei der Trimerisierung auch von nach dem Phosgenverfahren hergestellten (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten eine gute katalytische Wirksamkeit aufweisen und Isocyanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit niedriger Farbzahl ergeben.

Die in das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren nach einem phosgenfreien Verfahren und insbesondere durch thermische Spaltung von (cyclo)aliphatischen Dicarbaminsäureestern erhältliche (cyclo)aliphatische Diisocyanate sind nicht beschränkt, wobei durch thermische Spaltung von (cyclo)aliphatischen Dicarbaminsäureestern erhältliche Diisocyanate aus der Gruppe 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2-Butyl-2-ethyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5 und 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan insbesondere bevorzugt verwendet werden.

In einer bevorzugt Ausführungsform der Erfindung werden Isocyanate eingesetzt, die einen Gesamtchlorgehalt von 100 Gew.ppm oder weniger aufweisen, bevorzugt 80 Gew.-ppm oder weniger.

Nach diesen Verfahrensvarianten hergestellte Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Polyurethan-Beschichtungen, z.B. von Textil- und Lederbeschichtungen, für -Dispersionen und -Klebstoffe und finden insbesondere Verwendung als Polyisocyanatkomponente in Ein- und Zweikomponenten-Polyurethansystemen für hochwertige, wetterbeständige Polyurethan-Lacke und high-solid-Lacke.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht auf diese Beispiele einschränken.

25

Beispiele

Die Herstellung der tetrasubstituierten α -Hydroxycarboxylate erfolgte durch Umsetzung der α -Hydroxycarbonsäure mit einem tetrasubstituierten Ammoniumhydroxid in methanolischer Lösung. Die methanolische Carbonsäurelösung wurde vorgelegt und das tetrasubstituierte Ammoniumhydroxid, gelöst in Methanol, wurde innerhalb 30 min zutropft. Nach vollständiger Zugabe des Ammoniumhydroxids wurde bei ca. 40°C 1 Stunde nachgerührt. Anschließend wurden im Rotationsverdampfer entstandenes Reaktionswasser und andere flüchtige Bestandteile entfernt. Der farblose Rückstand wurde in geeigneten Lösungsmitteln, wie Ethyldiglycol oder Ethylenglycol gelöst. Es kann das Carboxylat auch aus geeigneten Lösungsmitteln, wie Essigester umkristallisiert werden.

Trimerisation von HDI, allgemeine Vorschrift zur Trimerisierung von Isocyanaten

40

Für die nachstehenden Versuche wurde halogenfreies Hexamethylen-diisocyanat (HDI) verwendet, wenn nicht anders angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

- 100 g Hexamethyldiisocyanat wurden bei 80°C unter Stickstoffabdeckung vorgelegt und unter Rühren innerhalb von ca. 30 min 50 ppm DABCO- TMR (DABCO-TMR =
- 5 N-(2-Hydroxypropyl)-N,N,N-Trimethylammonium-2-ethylhexanoat) zugegeben und 20 min nachgerührt. Der NCO-Wert fiel auf 37,2%. Die Reaktion wurde dann mit Phosphorsäure-bis-(2-ethylhexylester) und das Reaktionsprodukt in einem Dünnschichtverdampfer bei 140°C entgast.
- 10 Nach der Entgasung wurde eine Farbzahl von 53 Hz gemessen, das Produkt hatte ein NCO-Wert von 20,9%

Beispiel 1

- 15 100 g Hexamethyldiisocyanat wurde wie unter Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet, jedoch wurde als Trimerisierungskatalysator das Carboxylat aus Tetramethylammoniumhydroxid mit 2-Hydroxypropionsäure verwendet. Nach dem Zusatz von 50 ppm dieses Katalysators und einer Gesamtreaktionszeit von 35 min wurde ein NCO-Wert von 27%
- 20 gemessen. Die Reaktion wurde dann mit Phosphorsäure-bis-(2-ethylhexylester) abgebrochen.

Nach der destillativen Ausarbeitung lag der NCO-Wert bei 19,0 %. Es wurde ein sehr helles Produkt mit einer Farbzahl von 30 Hz erhalten.

25 Beispiel 2

- 100 g Hexamethyldiisocyanat wurde wie unter Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet, jedoch wurde als Trimerisierungskatalysator das Carboxylat aus Tetramethylammoniumhydroxid mit 2-Ethyl-2-Hydroxybuttersäure verwendet. Nach dem Zusatz von 50 ppm
- 30 dieses Katalysators und einer Gesamtreaktionszeit von 50 min wurde ein NCO-Wert von 39,0% gemessen. Die Reaktion wurde dann mit Diethylhexylphosphat abgebrochen.

- Nach der destillativen Ausarbeitung lag der NCO-Wert bei 21,2 %. Es wurde ein sehr
- 35 helles Produkt mit einer Farbzahl von 21 Hz erhalten.

Beispiel 3

- 100 g Hexamethyldiisocyanat wurde wie unter Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet, jedoch wurde als Trimerisierungskatalysator das Carboxylat aus Tetramethylammoniumhydroxid mit 2-Hydroxyisocaprinsäure verwendet. Nach dem Zusatz von 50 ppm dieses Katalysators und einer Gesamtreaktionszeit von 35 min wurde ein NCO-Wert von
- 40

27% gemessen. Die Reaktion wurde dann mit Phosphorsäure-bis-(2-ethylhexylester) abgebrochen.

5 Nach der destillativen Ausarbeitung lag der NCO-Wert bei 20,7 %. Es wurde ein sehr helles Produkt mit einer Farbzahl von 30 Hz erhalten.

Beispiel 4

10 Es wurde HDI aus einem Phosgenprozess verwendet.

100 g Hexamethylendiisocyanat wurde wie unter Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet, jedoch wurde als Trimerisierungskatalysator das Carboxylat aus Tetramethylammoniumhydroxid mit 2-Ethyl-2-hydroxybuttersäure verwendet. Nach dem Zusatz von 35 ppm dieses Katalysators und einer Gesamtreaktionszeit von 40 min wurde ein NCO-Wert
15 von 26,5% gemessen. Die Reaktion wurde dann mit Phosphorsäure-bis-(2-ethylhexylester) abgebrochen.

Nach der destillativen Ausarbeitung lag der NCO-Wert bei 21,2 %. Es wurde ein sehr helles Produkt mit einer Farbzahl von 17 Hz erhalten.
20

Vergleichsbeispiel 2 :

100 g Hexamethylendiisocyanat aus einem Phosgenprozeß mit einem Gesamtchlorgehalt vom 25 ppm wurden bei 80°C unter Stickstoffabdeckung vorgelegt und unter Rühren innerhalb von ca. 30 min 50 ppm DABCO- TMR (DABCO-TMR = N-(2-Hydroxypropyl)-N,N,N-Trimethylammonium-2-ethylhexanoat) zugegeben und 20 min nachgerührt. Der NCO-Wert fiel auf 36,8%. Die Reaktion wurde dann mit Phosphorsäure-bis-(2-ethylhexylester) und das Reaktionsprodukt in einem Dünnschichtverdampfer bei
25 140°C entgast.

30 Nach der Entgasung wurde eine Farbzahl von 61 Hz gemessen, das Produkt hatte ein NCO-Wert von 21,5%.

Trimerisierung von IPDI

35 Vergleichsbeispiel 3

750 g frisch destilliertes Isophorondiisocyanat wurden vorgelegt und unter N₂-Zufuhr auf 80°C aufgeheizt. Unter gleichzeitiger Stickstoffeinleitung wurde portionsweise
40 DACBO TMR® zugegeben. Nach dem Zusatz von 900 ppm dieses Katalysators und einer Gesamtreaktionszeit von 2 Stunden wurde ein NCO-Wert von 32% in der Reakti-

onslösung gemessen. Die Reaktion wurde dann mit Phosphorsäure-bis-(2-ethylhexylester) abgebrochen.

- 5 Nach der destillativen Ausarbeitung lag der NCO-Wert bei 17,2 %. Es wurde ein stark gefärbtes Produkt mit einer Farbzahl von 800 Hz erhalten. (gemessen 70%ig in Butylacetat)

Beispiel 5

- 10 750 g frisch destilliertes Isophorondiisocyanat wurden vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Unter gleichzeitiger Stickstoffzufuhr wurde portionsweise 160 ppm des Carboxylates aus Tetramethylammoniumhydroxid mit 2-Ethyl-2-hydroxybuttersäure zugegeben. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 2 Stunden wurde ein NCO-Wert von 32,8% in der Reaktionslösung gemessen. Die Reaktion wurde dann mit Phosphorsäure-bis-(2-ethylhexylester) abgebrochen.
- 15

Nach der destillativen Ausarbeitung lag der NCO-Wert bei 17,1 %. Es wurde ein leicht gelblich gefärbtes Produkt mit einer Farbzahl von 180 Hz erhalten. (gemessen 70%ig in Butylacetat)

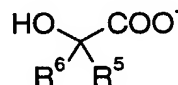
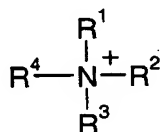
20

Beispiel 6

- 25 750 g frisch destilliertes Isophorondiisocyanat wurden vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Unter gleichzeitiger Stickstoffzufuhr wurde portionsweise 160 ppm des Carboxylates aus Tetramethylammoniumhydroxid mit 2-Hydroxypropionsäure zugegeben. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 2 Stunden wurde ein NCO-Wert von 26,1% in der Reaktionslösung gemessen. Die Reaktion wurde dann mit Phosphorsäure-bis-(2-ethylhexylester) abgebrochen.
- 30 Nach der destillativen Ausarbeitung lag der NCO-Wert bei 17,3 %. Es wurde ein helles Produkt mit einer Farbzahl von 92 Hz erhalten. (gemessen 70%ig in Butylacetat)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen-enthaltenden Polyisocyanaten durch zumindest teilweise Trimerisierung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart mindestens eines Trimerisierungskatalysators, ausgewählt aus der Gruppe der mit vier Kohlenwasserstoffresten substituierten Ammoniumsalze von α -Hydroxycarboxylaten, durchführt.
2. Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen-enthaltenden Polyisocyanaten durch zumindest teilweise Trimerisierung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trimerisierungskatalysator mindestens eine Verbindung der Formel (I) einsetzt,



worin

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander jeweils gleich oder verschieden sein können und für eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte C_5 - bis C_{12} -Cycloalkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte C_7 - bis C_{10} -Aralkylgruppe, oder eine gegebenenfalls substituierte C_6 - C_{12} -Arylgruppe stehen oder

zwei oder mehr der Reste R^1 bis R^4 gemeinsam miteinander eine 4-, 5- oder 6-gliedrige Alkylenkette bilden oder zusammen mit einem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der noch ein zusätzliches Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Brückenglied enthalten kann oder gemeinsam ein mehrgliedriges, vorzugsweise sechsgliedriges Mehrringsystem, vorzugsweise Zweiringsystem bilden, das noch ein oder mehrere zusätzliche Stickstoffatome, Sauerstoffatome oder Stickstoff- und Sauerstoffatome als Brückenglieder enthalten kann und

R^5 und R^6 zusätzlich Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochene oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierte C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 bis C_{12} -Aryl

sein können.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl und Benzyl.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Phenyl, 2-Carboxyethyl und 2-Hydroxyethyl.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammonium-Ion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetraoctylammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetra-n-butylammonium, Trimethylbenzylammonium, Triethylbenzylammonium, Tri-n-butylbenzylammonium, Trimethylethylammonium, Tri-n-butylethylammonium, Triethylmethylammonium, 15 Tri-n-butylmethylammonium, Di-iso-Propyl-diethylammonium, Di-iso-Propyl-ethyl-methylammonium, Di-iso-Propyl-ethyl-benzylammonium, N,N-Dimethylpiperidinium, N,N-Dimethylmorpholinium, N,N-Dimethylpiperazinium oder N-Methyldiazabicyclo[2,2,2]octan.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das α -Hydroxycarboxylat-Ion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Anionen der Glykolsäure (Hydroxyessigsäure), Milchsäure, Zitronensäure, 2-Methylmilchsäure (α -Hydroxy-iso-buttersäure), 2-Hydroxy-2-methylbuttersäure, 2-Hydroxy-2-ethylbuttersäure, 2-Hydroxy-3-methylbuttersäure, 2-Hydroxycapronsäure, Äpfelsäure, 25 Weinsäure, Glucuronsäure, Gluconsäure, Citramalsäure, Saccharinsäure, Ribonsäure, Benzilsäure, Chinasäure, Mandelsäure, Hexahydromandelsäure, 2-Hydroxycapronsäure und 3-Phenylmilchsäure.
- 30 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Erreichen des angestrebten Trimerisierungsgrads den Trimerisierungskatalysator deaktiviert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Trimerisierungskatalysator mit Dibutylphosphat oder Di-(2-ethylhexyl) phosphat deaktiviert. 35
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diisocyanate solche einsetzt, die einen Gesamtchlorgehalt von weniger als 100 Gew.-ppm aufweisen.
- 40 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diisocyanate 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und/oder 1-Iso-

cyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan einsetzt.

11. Verwendung von mit vier Kohlenwasserstoffresten substituierten Ammoniumsalzen von α -Hydroxycarboxylaten als Trimerisierungskatalysator für Isocyanate.
- 5
12. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 erhältlichen Polyisocyanate zur Herstellung von Polyurethan-Beschichtungen, für -Dispersionen und -Klebstoffe und als Polyisocyanatkomponente in Ein- und Zweikomponenten-Polyurethansystemen für hochwertige, wetterbeständige Polyurethan-Lacke und
- 10 high-solid-Lacke.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PC 1 / 2 2005/002483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/02 C08G18/79

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 630 928 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; BASF AG) 28 December 1994 (1994-12-28) column 1, lines 1-49 column 4, line 52 - column 5, line 6 examples 3-5 claims 1,8	12
X	US 5 691 440 A (KATZ ET AL) 25 November 1997 (1997-11-25) cited in the application column 2, lines 8-18 column 7, lines 59-65 Beispiele 12-14 und Vergleichsbeispiel 5	12
A	DE 26 31 733 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 10 February 1977 (1977-02-10) cited in the application the whole document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2005

Date of mailing of the international search report

04/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krätzschar, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 2005/002483

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0630928	A	28-12-1994	DE 4320821 A1 CA 2126285 A1 DE 59404388 D1 EP 0630928 A2 JP 3642583 B2 JP 7138343 A US 5436336 A	05-01-1995 24-12-1994 27-11-1997 28-12-1994 27-04-2005 30-05-1995 25-07-1995
US 5691440	A	25-11-1997	NONE	
DE 2631733	A1	10-02-1977	US 4040992 A BE 844525 A1 CA 1046062 A1 FR 2319421 A1 GB 1541593 A IT 1061622 B JP 1383287 C JP 52017484 A JP 61023214 B NL 7605553 A , B ,	09-08-1977 16-11-1976 09-01-1979 25-02-1977 07-03-1979 30-04-1983 09-06-1987 09-02-1977 04-06-1986 01-02-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002483

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/02 C08G18/79

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 630 928 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; BASF AG) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) Spalte 1, Zeilen 1-49 Spalte 4, Zeile 52 - Spalte 5, Zeile 6 Beispiele 3-5 Ansprüche 1,8	12
X	US 5 691 440 A (KATZ ET AL) 25. November 1997 (1997-11-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeilen 8-18 Spalte 7, Zeilen 59-65 Beispiele 12-14 und Vergleichsbeispiel 5	12
A	DE 26 31 733 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 10. Februar 1977 (1977-02-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krätzschmar, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002483

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0630928	A	28-12-1994	DE	4320821 A1	05-01-1995
			CA	2126285 A1	24-12-1994
			DE	59404388 D1	27-11-1997
			EP	0630928 A2	28-12-1994
			JP	3642583 B2	27-04-2005
			JP	7138343 A	30-05-1995
			US	5436336 A	25-07-1995

US 5691440	A	25-11-1997	KEINE		

DE 2631733	A1	10-02-1977	US	4040992 A	09-08-1977
			BE	844525 A1	16-11-1976
			CA	1046062 A1	09-01-1979
			FR	2319421 A1	25-02-1977
			GB	1541593 A	07-03-1979
			IT	1061622 B	30-04-1983
			JP	1383287 C	09-06-1987
			JP	52017484 A	09-02-1977
			JP	61023214 B	04-06-1986
			NL	7605553 A , B,	01-02-1977
